

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

12956493

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 8073443 A2 960319 <No. of Patents: 001>

**PYRAZINE DERIVATIVE, ORGANOELECTROLUMINESCENCE ELEMENT  
CONTAINING THE**

**SAME AND PRODUCTION OF THE PYRAZINE DERIVATIVE (English)**

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO

Author (Inventor): HIRONAKA YOSHIO; NAKAMURA HIROAKI

IPC: \*C07D-241/12; C09K-011/06; H05B-033/00

CA Abstract No: \*124(26)356436Y; 124(26)356436Y

Derwent WPI Acc No: \*C 96-205502; C 96-205502

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
<b>JP 8073443</b>	A2	960319	JP 94210096	A	940902 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 94210096 A 940902

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05117943     \*\*Image available\*\*

PYRAZINE DERIVATIVE, ORGANOELECTROLUMINESCENCE ELEMENT  
CONTAINING THE SAME  
AND PRODUCTION OF THE PYRAZINE DERIVATIVE

PUB. NO.:     **08-073443** [JP 8073443 A]  
PUBLISHED:     March 19, 1996 (19960319)  
INVENTOR(s):   HIRONAKA YOSHIO  
                 NAKAMURA HIROAKI  
APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:     06-210096 [JP 94210096]  
FILED:         September 02, 1994 (19940902)  
INTL CLASS:    [6] C07D-241/12; C09K-011/06; H05B-033/00  
JAPIO CLASS:   14.1 (ORGANIC CHEMISTRY -- Organic Compounds); 13.9  
                 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER --  
                 Applications)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a pyrazine derivative useful as a constituent of organoelectroluminescence elements.

CONSTITUTION: This compound, a pyrazine derivative, is expressed by formula I ( $R^{(1)}$  and  $R^{(2)}$  are each H, a 1-6C alkyl, phenyl, a 6-18C aryl, etc.; Z is a divalent group;  $Ar^{(1)}$ - $Ar^{(4)}$  are each phenyl or naphthyl), e.g. 1,4-bis (3,5,6-triphenylpyrazin-2-yl) benzene. The compound of formula I is obtained by condensation reaction between a diketone derivative of formula II and a diamine derivative of formula III in a solvent (e.g. chloroform) at 50-100 deg.C followed by dehydrogenation at 50-150 deg.C using an oxidizing agent having dehydrogenating ability (e.g. 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone). Use of the compound of formula I in at least one layer (especially an electron injection layer) of organic compound layers gives organoelectroluminescence elements with long-term stabilization attained owing to improved luminance and luminescence efficiency and also improved electrode attachment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73443

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

C07D241/12

C09K 11/06

H05B 33/00

Z 9280-4H

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平6-210096

(22) 出願日 平成6年(1994)9月2日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 中村 浩昭

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

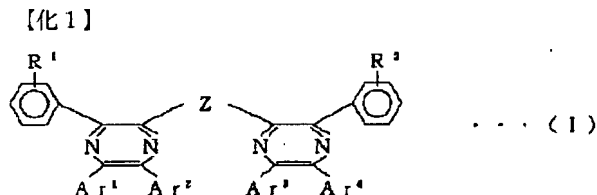
(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ピラジン誘導体、それを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子及び該ピラジン誘導体の製造方法

(57) 【要約】

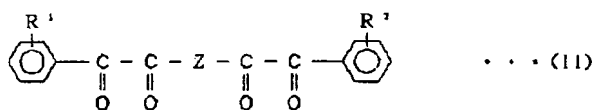
【目的】 有機EL素子の構成成分として有用な新規なピラジン誘導体、このものを含有する高輝度化、高発光効率化、長寿命化が達成された有機EL素子及び該ピラジン誘導体の製造方法を提供すること。

【構成】 一般式 (I)



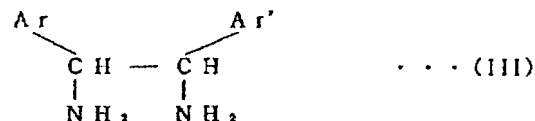
で表されるピラジン誘導体、有機化合物層の少なくとも一層が該ピラジン誘導体を含有してなる有機EL素子、並びに一般式 (II)

【化2】



で表されるジケトン誘導体と一般式 (III)

【化3】

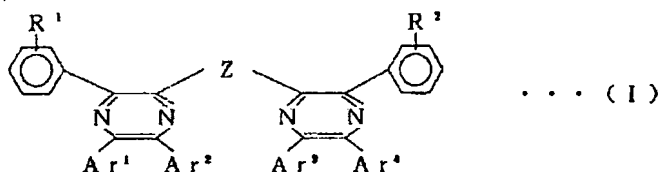


〔各記号は明細書に記載のとおりである。〕で表されるジアミン誘導体とを縮合させたのち、脱水素して前記ピラジン誘導体を製造する方法である。

【特許請求の範囲】

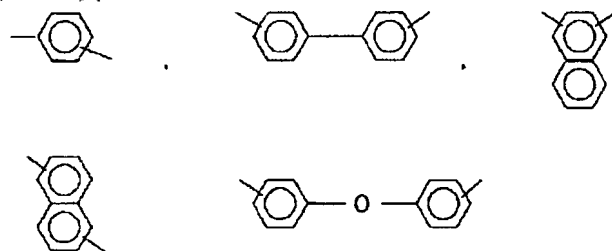
【化 1】

【請求項 1】 一般式 (I)



〔式中、R¹ 及び R² は、それぞれ水素原子又は置換基  
を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい、Z は

【化 2】



で示される 2 価の基を示す。Ar¹ ~ Ar⁴ は、それぞ  
れ置換基を有する若しくは有しないフェニル基又はナフ  
チル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっても  
よい。) で表される構造を有するピラジン誘導体。

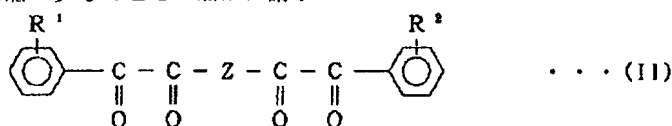
【請求項 2】 発光層を少なくとも含む単層構造又は多  
層構造の有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する  
一対の電極とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素  
子において、該有機化合物層の少なくとも一層が、請求

項 1 記載のピラジン誘導体を含有することを特徴とする  
有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 請求項 1 記載のピラジン誘導体からなる  
薄膜を電子注入層として用いる請求項 2 記載の有機エ  
レクトロルミネッセンス素子。

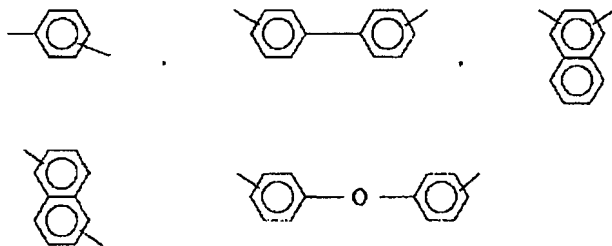
【請求項 4】 一般式 (II)

【化 3】



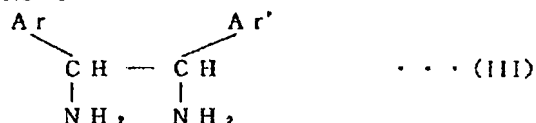
〔式中、R¹ 及び R² は、それぞれ水素原子又は置換基  
を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい、Z は

【化 4】



で示される 2 価の基を示す。) で表されるジケトン誘導  
体と、一般式 (III)

【化 5】



〔式中、Ar は Ar¹ 又は Ar²、Ar' は Ar³ 又は  
Ar⁴ で、それぞれ置換基を有する若しくは有しないフ  
ェニル基又はナフチル基を示し、Ar 及び Ar' は、た  
がいに同一でも異なってもよい。) で表されるジア  
ミン誘導体とを縮合させたのち、脱水素することを特徴  
とする請求項 1 記載のピラジン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なピラジン誘導体、  
それを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子及び  
該ピラジン誘導体の製造方法に関する。さらに詳しく  
は、有機エレクトロルミネッセンス素子の構成成分とし  
て有用なピラジン誘導体、このピラジン誘導体を有機化  
合物層の少なくとも一層に用いることにより、高輝度  
化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化  
が達成された有機エレクトロルミネッセンス素子、並び  
に該ピラジン誘導体を効率よく製造する方法に関する。

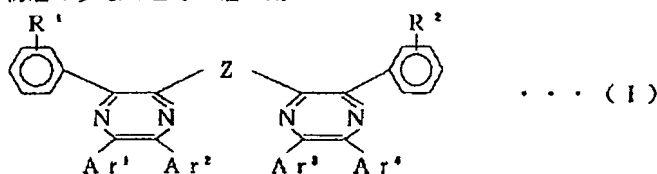
【0002】

【従来の技術】 従来、有機エレクトロルミネッセンス素

子（以下、有機EL素子と記す。）に電子注入層を設けて発光効率を高める試みがなされてきた。この場合、エキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度の発光は得られるものの発光寿命が短いという欠点があった。また、長時間の通電により金属電極と有機層の剥離が発生したり、有機層と電極が結晶化し白濁化し発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物を有機EL素子の構成成分として用いた例として、米国特許第5077142号明細書に記載された2, 3, 5, 6-10

【0003】

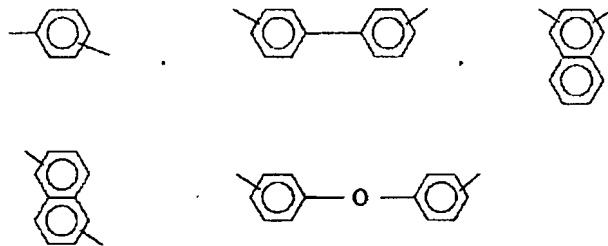
【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機EL素子の構成成分として有用な新規なピラジン誘導体、このピラジン誘導体を有機化合物層の少なくとも一層に用い 20



【0006】〔式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、それぞれ水素原子又は置換基を示し、それらはたがいに同一でも異なっ

【0007】

〔化7〕

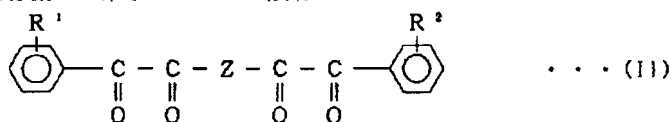


【0008】で示される2価の基を示す。Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>2</sup> は、それぞれ置換基を有する若しくは有しないフェニル基又はナフチル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているもよい。〕で表される構造を有するピラジン誘導体、並びに、発光層を少なくとも含む単層構造又は多層構造の有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機EL素子において、該有

機化合物層の少なくとも一層が、前記一般式 (I) で表されるピラジン誘導体を含有することを特徴とする有機EL素子を提供するものである。また、本発明は、一般式 (II)

【0009】

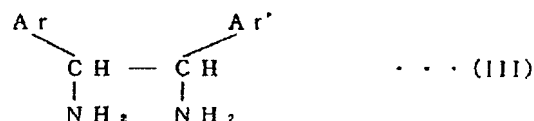
〔化8〕



【0010】〔式中、R<sup>1</sup> , R<sup>2</sup> 及びZは、前記と同じである。〕で表されるジケトン誘導体と、一般式 (III)

【0011】

〔化9〕



ることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が達成された有機EL素子、並びに該ピラジン誘導体を効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するピラジン誘導体が新規な化合物であって、このものを有機化合物層の少なくとも一層に、特に、電子注入層に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が達成された有機EL素子が得られることを見出した。また、該ピラジン誘導体は、特定のジケトン誘導体と特定のジアミン誘導体とを縮合させたのち、脱水素することにより、効率よく得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、一般式

(I)

【0005】

〔化6〕

5

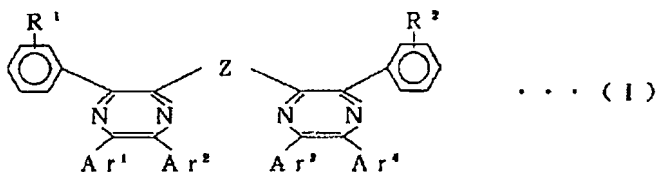
6

【0012】〔式中、ArはAr<sup>1</sup>又はAr<sup>2</sup>、Ar<sup>1</sup>はAr<sup>2</sup>又はAr<sup>1</sup>で、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>1</sup>は前記と同じである。〕で表されるジアミン誘導体とを縮合させたのち、脱水素することを特徴とする前記一般式(I)で表

されるピラジン誘導体の製造方法をも提供するものである。本発明のピラジン誘導体は、一般式(I)

【0013】

【化10】

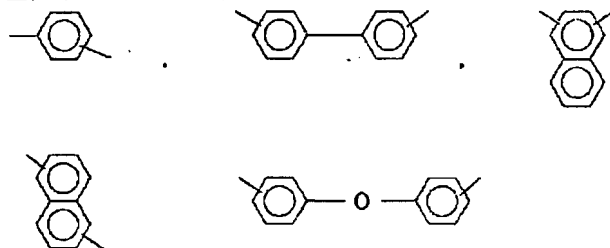


【0014】で表される構造を有する新規な化合物である。上記一般式(I)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ水素原子又は置換基を示す。置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する若しくは有しないフェニル基、ビフェニル基などの炭素数6～18のアリール基(置換基としては、上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>として例示したものと同一ものを挙げる。)、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-

ブトキシ基、sec-ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基などの炭素数1～6のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの炭素数6～18のジアリールアミノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、さらにはニトロ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、CH<sub>3</sub>S基、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S基などが挙げられる。このR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、たがいに同一であっても異なってもよい。また、上記一般式(I)において、Zは

【0015】

【化11】

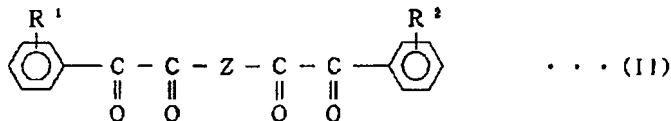


【0016】で表される2価の基を示す。これらの基において、2個のピラジン骨格の結合位置については、特に制限はない。さらに、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>1</sup>は、それぞれ置換基を有する若しくは有しないフェニル基又はナフチル基を示し、該置換基としては、前記R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として例示したものと同一ものを挙げる。このA

r<sup>1</sup>～Ar<sup>1</sup>は、たがいに同一であっても異なってもよい。前記一般式(I)で表されるピラジン誘導体は、様々な方法により製造することができるが、本発明の方法によれば、一般式(II)

【0017】

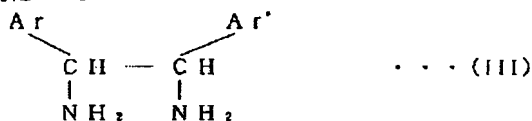
【化12】



【0018】〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びZは、前記と同じである。〕で表されるジケトン誘導体と、一般式(III)

【0019】

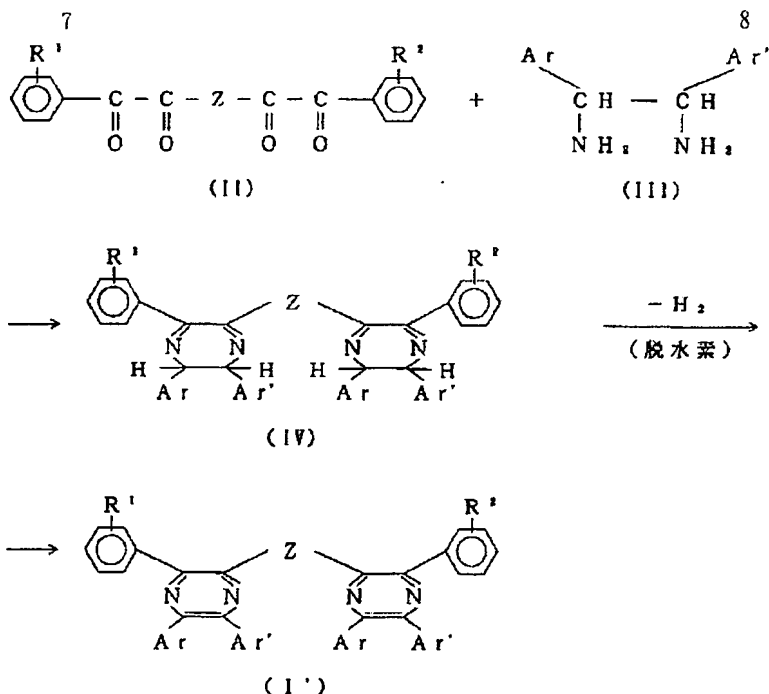
【化13】



【0020】〔式中、ArはAr<sup>1</sup>又はAr<sup>2</sup>、Ar<sup>1</sup>はAr<sup>2</sup>又はAr<sup>1</sup>で、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>1</sup>は前記と同じである。〕で表されるジアミン誘導体とを縮合させたのち、脱水素することにより効率よく製造することができる。この場合の反応式を

【0021】

【化14】



【0022】に示す。まず、クロロホルムやジクロロメタンなどの適当な溶媒中に、一般式(II)で表されるジケトン誘導体と一般式(III)で表されるジアミン誘導体とを、実質上モル比1:2の割合で加え、好ましくは50~100℃の範囲の温度において、1~24時間程度加熱して縮合させ、一般式(IV)で表されるジヒドロピラジン誘導体を生成させる。次に、このジヒドロピラジン誘導体を反応液から取り出すことなくそのままか、あるいは取り出し適当な溶媒中において、脱水素能をもつ酸化剤、例えば2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノンなどを用い、好ましくは50~150℃の範囲の温度において、1~24時間程度処理することにより、一般式(I')で表されるピラジン誘導体を得られる。なお、原料の一般式(II)で表されるジケトン

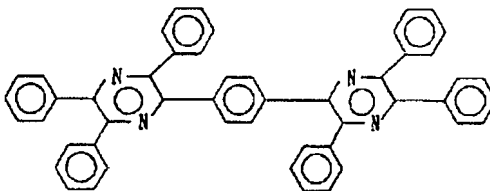
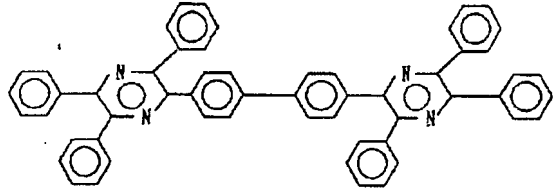
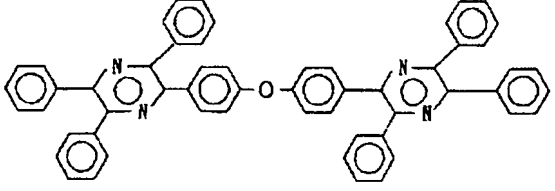
誘導体は、公知の方法、例えば「J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.」第19巻、第6号、第1346~1356ページ(1981年)、「Youji Huaxue」第425巻、第6号、第447~450ページ(1983年)(中華人民共和国)に記載された方法により合成することができる。また、一般式(III)で表されるジアミン誘導体には光学活性体があるが、ラセミ体、光学活性体のいずれを用いてもよい。

【0023】第1表に、一般式(I)で表されるピラジン誘導体の具体例、及びその原料である一般式(II)で表されるジケトン誘導体と一般式(III)で表されるジアミン誘導体を示す。

【0024】

【表1】

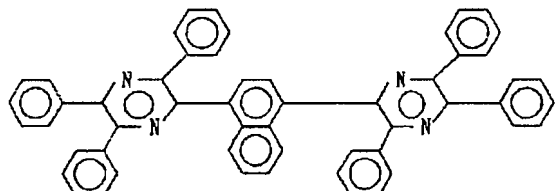
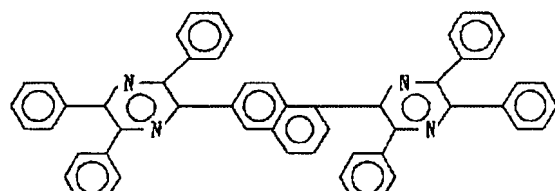
第 1 表 - 1

ピラジン誘導体 〔一般式 (I) 〕	ジケトン誘導体 〔一般式 (II) 〕	ジアミン誘導体 〔一般式 (III) 〕
	(II) - 1	(III) - 1
	(II) - 2	(III) - 1
	(II) - 3	(III) - 1

【0025】

【表2】

第 1 表 - 2

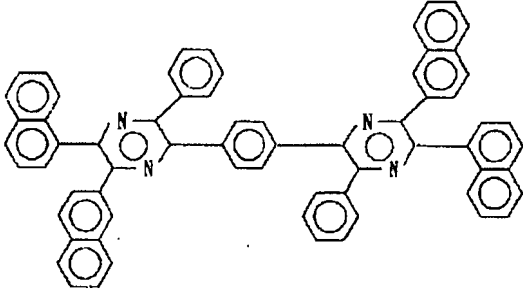
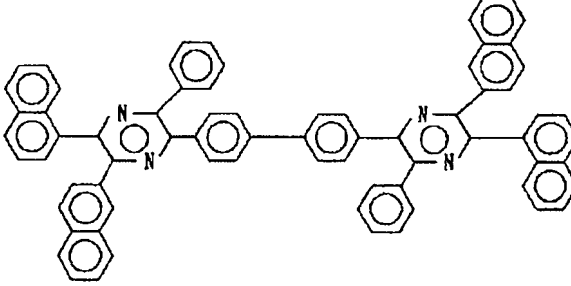
ピラジン誘導体 〔一般式 (I) 〕	ジケトン誘導体 〔一般式 (II) 〕	ジアミン誘導体 〔一般式 (III) 〕
	(II) - 4	(III) - 1
	(II) - 5	(III) - 1

【0026】

【表3】



第 1 表 - 3

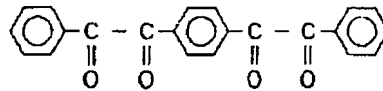
ピラジン誘導体 〔一般式 (I) 〕	ジケトン誘導体 〔一般式 (II) 〕	ジアミン誘導体 〔一般式 (III) 〕
	(II) - 1	(III) - 2
	(II) - 2	(III) - 2

【 0 0 2 7 】

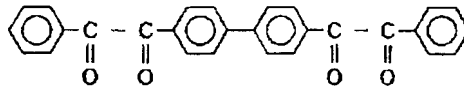
【 化 1 5 】

〔 注 〕

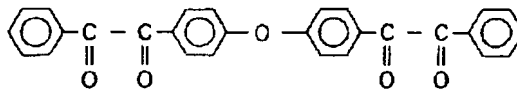
(II) - 1



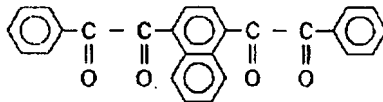
(II) - 2



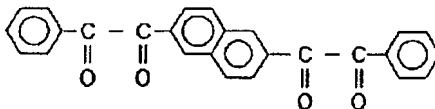
(II) - 3



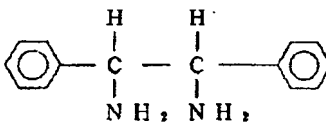
(II) - 4



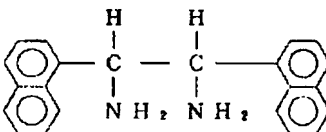
(II) - 5



(III) - 1



(III) - 2



【0028】本発明の有機EL素子は、有機化合物層の少なくとも一層が、上記一般式(1)で表されるピラジン誘導体を含有するものであって、その素子構成としては、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極、陽極/発光層/電子注入層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/陰極、陽極/発光層/陰極型などが挙げられる。該ピラジン誘導体は、好ましくは発光層、電子注入層を構成するものである。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点がある。また、一对の電極間に上記正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

【0029】ここで、本発明の有機EL素子として、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極型を例にして説明する。本発明の素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来の有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えばガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。このEL素子における正極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0030】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム-インジウム合金、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム、アルミニウム-リチウム合金などが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10~500nm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0031】本発明の素子における発光層の発光材料と

しては、上記一般式(1)で表されるピラジン誘導体が好ましい。このピラジン誘導体が発光層以外で用いられている場合は、発光層の発光材料について、特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質などを挙げるることができる。具体的には、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン; 4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニル)ピフェニルなどを用いることができる。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは該発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

【0032】次に、本発明の有機EL素子の正孔注入層は、正孔伝達化合物からなるものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup> V/cmの電界印加時に少なくとも10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/V・秒の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0033】前記正孔伝達化合物としては、例えば、銅フタロシアニンや、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル; N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノピフェニル(TPDA); 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノピフェニルなどが挙げられる。また、Si, SiC, CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材

料も用いることができる。この正孔注入層は、これらの正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【0034】また、本発明で用いる有機EL素子の電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明の場合は、上記一般式(1)で表されるピラジン誘導体が好ましい。このピラジン誘導体が、電子注入層以外で用いられている場合は、電子注入材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0035】本発明の有機EL素子における電子注入層は、該ピラジン誘導体を、例えば、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si、p型-SiCによる正孔注入材料、n型α-Si、n型α-SiCによる電子注入材料を電子注入材料として用いることができる。例えば、国際公開WO90/05998に開示されている無機半導体などが挙げられる。

【0036】次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、前記の如くスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400℃、真空度 $1.0^{-6} \sim 1.0^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1μm以下好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、この有機EL素子の作製においては、

作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0037】また、一対の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させた陽極/発光層/陰極からなる素子の作製方法としては、例えば、適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層や電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【0038】このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧3～50V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0039】本発明の前記一般式(1)で表されるピラジン誘導体は、その構造の中にヘテロ環を含み、特に窒素原子を含む環状構造のピラジン環を二量化させることにより、低分子化合物では得られなかった種々の特性を発現させたものである。すなわち、分子量を増加させることにより融点を高くし、また分子構造の立体的効果により、その結晶化が抑えられて薄膜性が向上すること、そして分子内におけるヘテロ環の増加とともに金属と有機物との付着性が向上することを見出し、これらの効果によって、本発明の有機EL素子を完成させたものである。

【0040】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されない。

#### 実施例1

1, 4-ビス(3, 5, 6-トリフェニルピラジン-2-イル)ベンゼン(BTPPS)の製造

1, 4-ビス(フェニルグリオキサロイル)ベンゼン1.71g(0.005モル)と1, 2-ジフェニルエチレンジアミン2.12g(0.01モル)を、クロロホルム25ミリリットル中で室温にて3時間攪拌したのち、5時間還流攪拌した。反応後、ろ別して黄色粉末1.02g(0.00145モル)を得た。この粉末0.35g(0.0005モル)をジオキサン3ミリリットルに溶かし、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-p-ベンゾキノン0.12g(0.0005モル)のジオキサン溶液3ミリリットルを滴下し、105℃で3時間加熱攪拌した。反応後、

生成した固形物を減圧ろ過して分離した。少量のクロロホルムで洗浄したのち、乾燥し、次いで、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 5 ミリリットルに加えて攪拌し、蒸留水で洗浄して淡黄色粉末 0.1 g を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物であり、分子量 690.89 に対し、 $M/S = 690$  であった。収率は 16% (0.00028 モル) で、融点は 390℃ であった。

#### 【0041】参考例

2, 3, 5, 6-テトラフェニルピラジンの製造  
実施例 1 において、1, 4-ビス (フェニルグリオキサロイル) ベンゼンの代わりに、ベンジル 2.1 g (0.01 モル) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、淡黄色粉末 1.56 g を得た。このものは、マススペクトル (MS) 分析の結果、目的物であり、収率は 40% (0.004 モル) で、融点は 249℃ であった。

#### 【0042】実施例 2

##### 有機 EL 素子の作製

膜厚 100 nm の ITO 透明電極が設けられているガラス基板 (25 mm × 75 mm × 1.1 mm : HOYA 社製) を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで 30 分間超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥して、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (3-メチルフェニル) [1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン (TPD) 200 mg を入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに、4,4'-ビス (2,2-ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBi) 200 mg を入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートに、実施例 1 で得られた 1,4-ビス (3,5,6-トリフェニルピラジン-2-イル) ベンゼン (BTTPB) 200 mg を入れ、真空蒸着装置に取り付けた。

【0043】まず、真空槽を  $4 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧したのち、TPD の入った前記加熱ボートに通電し、220℃ まで加熱して、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/秒 で透明支持基板に蒸着し、膜厚 60 nm の正孔注入層を設けた。次いで、DPVBi の入った前記加熱ボートに通電して 220℃ まで加熱して、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/秒 で上記正孔注入層上に蒸着し、膜厚 40 nm の発光層を設けた。さらに、BTTPB の入った前記加熱ボート

に通電して 335℃ まで加熱して、蒸着速度 0.1 nm/秒 で上記発光層上に蒸着し、膜厚 20 nm の電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。

【0044】次に、真空槽をあけて、電子注入層上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム 3 g を入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀 0.5 g を入れ、再び真空槽を  $2 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧したのち、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度 1.5 ~ 2.0 nm/秒 でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱して、蒸着速度 0.1 nm/秒 で銀を蒸着し、上記マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極とすることにより、目的とする有機 EL 素子を作製した。該素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極を陰極として、直流電圧 12 ボルトを印加したところ、電流密度 7.6 mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れ、青色の発光を得た。この際の発光最大波長は 475 nm、発光輝度は 98 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 0.31 ルーメン/W であった。通電後、3,000 時間経過しても電極表面の剥離や白濁化は認められず、青色発光が認められた。

#### 【0045】比較例

実施例 2 において、電子注入層用材料として BTTPB の代わりに、参考例で得られた 2, 3, 5, 6-テトラフェニルピラジンをいい、かつ蒸着時の加熱ボート温度を 210℃ に変えた以外は、実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を作製した。該素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀との混合物からなる対向電極を陰極として、直流電圧 15 ボルトを印加したところ、電流密度 18.3 mA/cm<sup>2</sup> の電流が流れ、青色の発光を得た。この際の発光最大波長は 475 nm、発光輝度は 88 cd/m<sup>2</sup> であり、発光効率は 0.1 ルーメン/W であった。通電後、24 時間で完全に消光していた。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明のピラジン誘導体は、有機 EL 素子の構成成分として有用な新規な化合物であって、このピラジン誘導体を有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、高輝度化、高発光効率化及び電極の付着改善による長期安定化が達成された有機 EL 素子が得られる。また、本発明の方法によれば、該ピラジン誘導体を効率よく製造することができる。